

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-121291

(P 2 0 0 2 - 1 2 1 2 9 1 A)

(43) 公開日 平成14年 4 月23日 (2002. 4. 23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード	(参考)
C08J 3/12	CEY	C08J 3/12	CEY A	4F070
B01J 20/26		B01J 20/26		D 4G066
C08F 6/00		C08F 6/00		4J100
// C08L 33:02		C08L 33:02		

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全21頁)

(21) 出願番号 特願2001-52664 (P 2001-52664)
(22) 出願日 平成13年 2 月27日 (2001. 2. 27)
(31) 優先権主張番号 特願2000-52808 (P2000-52808)
(32) 優先日 平成12年 2 月29日 (2000. 2. 29)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願2000-243951 (P2000-243951)
(32) 優先日 平成12年 8 月11日 (2000. 8. 11)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
(72) 発明者 石▲崎▼ 邦彦
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内
(72) 発明者 神頭 照幸
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内
(74) 代理人 100073461
弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂粉末およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粒度分布や物性に優れた吸水性樹脂粉末の製造方法であって、製造工程での付着や凝集を防止した上、さらにエネルギー効率や乾燥効率、生産性に優れた吸水性樹脂粉末の製造方法を提供する。

【解決手段】 架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉碎する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、当該粉碎後の吸水性樹脂粉末の平均粒子径が 2 0 0 ~ 6 0 0 μ m の範囲であり、さらに 1 5 0 μ m 以下ないし 8 5 0 μ m 以上の粒子の割合が 1 5 重量% 以下であり、加熱乾燥後の乾燥重合体を粉碎前または粉碎時に強制冷却することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉碎する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、当該粉碎後の吸水性樹脂粉末の平均粒子径が $200\sim600\mu\text{m}$ の範囲であり、さらに $150\mu\text{m}$ 以下ないし $850\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が15重量%以下であり、加熱乾燥後の乾燥重合体を粉碎前または粉碎時に冷却することを特徴とする、吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項2】粉碎後の吸水性樹脂粉末を、さらに表面架橋する、請求項1に記載の吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項3】加熱乾燥の温度が $110\sim230^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、加熱乾燥後の強制冷却の温度が $85\sim35^{\circ}\text{C}$ であり、粉碎後の表面架橋の温度が $110\sim230^{\circ}\text{C}$ である、請求項2に記載の吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項4】乾燥重合体の固形分が93～97重量%である、請求項1から3までのいずれかに記載の吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項5】含水ゲル状架橋重合体が $1\sim20\text{cm}$ の一定厚みに粒子状で積層されて乾燥される、請求項1から4までのいずれかに記載の吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項6】乾燥重合体の強制冷却によって得られた熱が再利用される、請求項1から5までのいずれかに記載の吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項7】粉碎後の吸水性樹脂粉末の嵩比重が $0.65\text{g}/\text{ml}$ 以上である、請求項1から6までのいずれかに記載の吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項8】粉碎後、得られた吸水性樹脂粉末をさらに強制加熱ないし保温する、請求項1から7までのいずれかに記載の吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項9】強制冷却後に粉碎した後、得られた吸水性樹脂粉末にさらに水性液を添加する、請求項1から8までのいずれかに記載の吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項10】架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉碎する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、加熱乾燥後の乾燥重合体を強制冷却して得られた熱を吸水性樹脂の製造工程における強制加熱に再利用することを特徴とする、吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項11】架橋剤を含む単量体水溶液を重合してな

る含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉碎して得られた粉末に混合機中で水性液を添加する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、

加熱乾燥温度が $110\sim230^{\circ}\text{C}$ の範囲であること、水性液添加前に乾燥重合体を $80\sim35^{\circ}\text{C}$ に冷却すること、および、粉碎後の乾燥重合体の嵩比重を $0.65\text{g}/\text{ml}$ 以上とすることを特徴とする、吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項12】乾燥重合体の強制冷却が粉碎前になされる、請求項11に記載の吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項13】水性液が多価アルコール水溶液である、請求項11または12に記載の吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項14】架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉碎して得られた粉末に混合機中で水性液を添加する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、加熱乾燥温度が $110\sim230^{\circ}\text{C}$ の範囲であること、水性液添加前に乾燥重合体を $80\sim35^{\circ}\text{C}$ に冷却すること、および、混合機の内壁温度が 40°C 以上の攪拌混合機であること、および、 $110\sim230^{\circ}\text{C}$ に再加熱することを特徴とする、吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項15】架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉碎する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、加熱乾燥後の乾燥重合体を強制冷却すること、乾燥重合体を粉碎して嵩比重 $0.65\text{g}/\text{ml}$ 以上の吸水性樹脂粉末とすること、冷却された吸水性樹脂粉末をさらに表面架橋すること、を特徴とする、吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項16】架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉碎する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、加熱乾燥後の乾燥重合体を強制冷却すること、乾燥重合体を粉碎して嵩比重 $0.65\text{g}/\text{ml}$ 以上の吸水性樹脂粉末とすること、冷却された吸水性樹脂粉末にさらに水性液を添加すること、水性液が内壁が加熱された攪拌混合機で添加されること、を特徴とする、吸水性樹脂粉末の製造方法。

【請求項17】請求項1～16のいずれかの製造方法を経て得られた加圧下吸収倍率(1.96kPa)が $25\text{g}/\text{g}$ 以上の吸水性樹脂粉末。

【請求項18】架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉碎して得

られた粉末に混合機中で揮発性有機溶媒を含有しない多価アルコール水溶液を添加して得られた、(1) 嵩比重が 0.65 g/ml 以上、(2) 平均粒子径 $200 \sim 600 \mu\text{m}$ 、(3) $150 \mu\text{m}$ 以下ないし $850 \mu\text{m}$ 以上の粒子の合計が 10 重量%以下、(4) 加圧下吸収倍率 (1.96 kPa) が 25 g/g 以上の吸水性樹脂粉末。

【請求項 19】請求項 17 または 18 に記載の吸水性樹脂粉末を含む吸収物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸水性樹脂粉末およびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、粒度分布や物性に優れた吸水性樹脂粉末の製造方法であって、製造工程での付着や凝集を防止した上、さらにエネルギー効率や乾燥効率、生産性に優れた製造方法を提供するものである。さらに、得られた粉末に水性液を添加して改質された吸水樹脂粉末を得る方法において、特殊な混合機や有機溶媒を特に使用しなくても、水性液の均一混合性をより改善して、吸水性樹脂粉末の物性をさらに改良する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、大量の水を吸収させることを目的として、紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット等の衛生材料を構成する材料の一つに吸水性樹脂が幅広く利用されている。また衛生材料以外にも、土壤保水剤並びに食品等のドリップシート等、吸水、保水を目的として吸水性樹脂が広範囲に利用されている。上記の吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉-アクリロニトリル共重合体の加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体の鹼化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、カルボキシメチルセルロース架橋体、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS) の共重合架橋体、ポリエチレンオキシド架橋体、ポリアリルアミン架橋体、ポリエレンイミン架橋体等が知られ、これらの多くは粉末状で使用されている。

【0003】これら吸水性樹脂の製造方法としては、必要により架橋剤を含む単量体の水溶液を重合させて得られた含水ゲル状架橋重合体を乾燥してさらに必要により粉砕することで粉末として得る方法が主流であるが、吸水性樹脂の含水ゲル状架橋重合体は、その高い吸水能、粘着性や付着性、低い耐熱性のために、乾燥や乾燥後の粉砕が非常に困難であり、生産性が低く、得られる吸水性樹脂の物性やエネルギー効率が非常に悪いものであった。かかる吸水性樹脂の含水ゲル状架橋重合体の乾燥方法としては、例えば、ドラムドライヤー乾燥 (特開昭 54-53165 号)、乾燥した粉末状のアクリル酸重合体と含水ゲルを混合して攪拌乾燥する方法 (特開昭 57

—117551 号)、共沸脱水 (特開昭 57-198714 号)、特定露点での乾燥 (特開平 1-26604 号/米国特許 4920202 号)、凍結乾燥 (特開平 1-304127 号、特開平 1-304128 号)、円筒状乾燥機中で攪拌乾燥する方法 (特開平 2-240112 号/米国特許 5005771 号)、特定孔でゲルを押し出した後に乾燥する方法 (米国特許 5275773 号)、マイクロ波乾燥 (特開平 5-209010 号/米国特許 5075344 号)、特定のゲル細断機を用いた後に熱風乾燥する方法 (特開平 5-230124 号)、差圧を測定しながら熱風乾燥する方法 (特開平 8-73518 号)、界面活性剤を加えて攪拌乾燥する方法 (特開平 8-134134 号)、静置乾燥した後に粉砕して次いで攪拌ないし流動乾燥する方法 (特開平 11-240914 号/欧州特許 0926162 号) などが知られている。

【0004】また、乾燥のため、パンチングメタルや金網上に含水ゲル状架橋重合体を積層する乾燥方法は知られているが、乾燥後の乾燥重合体は剥離性が悪く、金網や孔への付着や目詰まりのため、特に熱風乾燥などでは通気性低下に伴う乾燥効率の大幅な低下という問題を有していた。そこで、かかる付着や目詰まりの防止のために、ピンを有した特殊なコンベアを用いる乾燥方法 (特開平 7-270070 号/ドイツ特許 19511769 号) も知られている。さらに吸水性樹脂は物性 (吸水倍率、水可溶分、通液性など) 以外にも、その粒度分布が重要であり、特定の狭い粒度の吸水性樹脂 (特開平 1-132802 号/米国特許 5061259 号、特開平 2-196802 号/米国特許 5244735 号、特開平 2-191604 号/米国特許 4973632 号、特開平 6-507564 号/米国特許 5419956 号、欧州特許 0629411 号) の重要性も知られており、また、粒度分布が複数の吸水性樹脂 (欧州特許 0845272 号、特開平 11-130978 号) も知られている。

【0005】そこで、かかる目的とする粒度調整の為の分級方法として、効率的な分級が求められ、乾燥後の吸水性樹脂の分級方法として、加熱ないし保温させた篩を用いる方法 (特開平 10-202187 号/欧州特許 0855232 号)、テフロンなどで被覆した分級網を用いる方法 (特開平 11-156299 号) も知られている。粉砕前または粉砕工程中に、乾燥時の未乾燥物を分級する方法 (特開平 11-292919 号/欧州特許 0948997 号) も知られている。しかしながら、これらの方法にあっても、吸水性樹脂やその含水ゲル状架橋重合体はその高い吸水能や粘着性、低い耐熱性のために、乾燥や乾燥後の粉砕が非常に困難であり、得られる吸水性樹脂の物性や粒度分布の低下が見られ、しかも、エネルギー効率や生産性が非常に悪いものであった。また、粉砕後や分級後にも製造工程で粉末の凝集が見られ

10

20

30

40

50

て、生産効率や品質を低下させるという問題を有していた。

【0006】さらに、得られた重合体粉末に対して、水単独または添加剤を含む水性液を添加することで吸水性樹脂粉末の粒度分布や加圧下吸収特性を改良する方法は知られ、かかる方法は、造粒（米国特許5369148号）や表面架橋（米国特許5409771号、同5422405号、同5597873号）、残存エポキシ化合物の低減（米国特許5981070号）などとして多用されている。しかし、吸水性樹脂は瞬時に水を吸収し粘着性を発揮するため、従来、水性液の不均一な混合のために、その物性改良も不十分であるのみならず、さらに場合によっては、不均一な混合によって生成した吸水性樹脂の凝集物が混合機中に付着して、連続操業そのものが困難であった。また、架橋剤やその溶媒として多価アルコールは物性面や安全性面でも好ましいが、その高い親水性や粘度のために、これら水性液の中でも多価アルコール水溶液の吸水性樹脂への均一な混合は特に困難であった。

【0007】そこで、吸水性樹脂粉末に水性液を添加して改質する際に、特殊な混合機の使用（欧州特許0450923号、欧州特許0812873号など）、無機粉末の使用（米国特許4587308号）、水性液中に有機溶媒を併用する技術（米国特許4734478号）は知られているが、有機溶媒の使用、特に揮発性有機溶媒の使用はコストや環境問題・安全性に加えて、物性低下を引起す問題を伴っていた。さらに、吸水性樹脂に水性液を添加する際に、樹脂の物性（AUL/Absorbency under Load）を特定範囲に制御する技術（WO98/49221号）も知られているが、かかる方法では、適用される吸水性樹脂粉末も非常に限られ且つその製造も困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題点を鑑みなされたものであり、その目的は、上記現状のため、含水ゲル状架橋重合体を熱劣化なく、効率的に乾燥ないし粉碎し粒度調整することで、粒度分布が狭く且つ高物性の吸水性樹脂粉末を製造することができるとともに、その製造工程での付着や凝集を防止した上、さらにエネルギー効率よく且つ高生産性を示す製造方法を提供することである。さらに、水性液を添加する方法において、混合性をさらに改良して、特殊な混合機や有機溶媒を使用せずとも、均一な水性液（特に架橋剤水溶液や多価アルコール水溶液）の添加によって吸水性樹脂粉末の物性をより改良することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉碎する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、

当該粉碎後の吸水性樹脂粉末の平均粒子径が200～600 μm の範囲であり、さらに150 μm 以下ないし850 μm 以上の粒子の割合が15重量%以下であり、加熱乾燥後の乾燥重合体を粉碎前または粉碎時に冷却することを特徴とする製造方法によって、エネルギー効率もよく、製造工程の粉末の凝集もなく、乾燥時の熱劣化や付着も非常に少なく、乾燥後の粉碎も極めて効率的になされることを見出し本発明を完成した。

【0010】さらに、吸水性樹脂粉末を冷却しさらに高比重を調整することで、従来困難であった水性液（特に架橋剤水溶液や多価アルコール水溶液）の混合性を改良し、連続操業性や物性を改良できることを見出し本発明を完成した。すなわち、本発明に係る吸水性樹脂粉末の製造方法は、架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉碎する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、当該粉碎後の吸水性樹脂粉末の平均粒子径が200～600 μm の範囲であり、さらに150 μm 以下ないし850 μm 以上の粒子の割合が15重量%以下であり、加熱乾燥後の乾燥重合体を粉碎前または粉碎時に冷却することを特徴とする。

【0011】また、本発明に係る別の吸水性樹脂粉末の製造方法は、架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉碎する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、加熱乾燥後の乾燥重合体を強制冷却して得られた熱を吸水性樹脂の製造工程における強制加熱に再利用することを特徴とする。また、本発明に係る別の吸水性樹脂粉末の製造方法は、架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉碎して得られた粉末に混合機中で水性液を添加する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、加熱乾燥温度が110～230 $^{\circ}\text{C}$ の範囲であること、水性液添加前に乾燥重合体を80～35 $^{\circ}\text{C}$ に冷却すること、および、粉碎後の乾燥重合体の嵩比重を0.65g/ml以上とすることを特徴とする。

【0012】また、本発明に係る別の吸水性樹脂粉末の製造方法は、架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉碎して得られた粉末に混合機中で水性液を添加する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、加熱乾燥温度が110～230 $^{\circ}\text{C}$ の範囲であること、水性液添加前に乾燥重合体を80～35 $^{\circ}\text{C}$ に冷却すること、および、混合機の内壁温度が40 $^{\circ}\text{C}$ 以上の攪拌混合機であること、および、110～230 $^{\circ}\text{C}$ に再加熱することを特徴とする。

【0013】また、本発明に係る別の吸水性樹脂粉末の製造方法は、架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉碎する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、加熱乾燥後の乾燥重合体を強制冷却すること、乾燥重合体を粉碎して嵩比重0.65g/ml以上の吸水性樹脂粉末とすること、冷却された吸水性樹脂粉末をさらに表面架橋すること、を

特徴とする。

【0014】また、本発明に係る別の吸水性樹脂粉末の製造方法は、架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉碎する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、加熱乾燥後の乾燥重合体を強制冷却すること、乾燥重合体を粉碎して嵩比重 0.65 g/ml 以上の吸水性樹脂粉末とすること、冷却された吸水性樹脂粉末にさらに水性液を添加すること、水性液が内壁が加熱された攪拌混合機で添加されること、を特徴とする。

【0015】また、本発明に係る吸水性樹脂粉末は、本発明のいずれかの製造方法を経て得られた加圧下吸収倍率 (1.96 kPa) が 25 g/g 以上の吸水性樹脂粉末であり、本発明に係る吸収物品は当該吸水性樹脂粉末を含む。また、本発明に係る別の吸水性樹脂粉末は、架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉碎して得られた粉末に混合機中で揮発性有機溶媒を含有しない多価アルコール水溶液を添加して得られた、(1) 嵩比重が 0.65 g/ml 以上、(2) 平均粒子径 $200 \sim 600 \mu\text{m}$ 、(3) $150 \mu\text{m}$ 以下ないし $850 \mu\text{m}$ 以上の粒子の合計が 10 重量%以下、(4) 加圧下吸収倍率 (1.96 kPa) が 25 g/g 以上の吸水性樹脂粉末であり、本発明に係る別の吸収物品は当該吸水性樹脂粉末を含む。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の一形態について詳しく説明する。本発明の吸水性樹脂粉末の製造方法では、架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉碎する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、当該粉碎後の吸水性樹脂粉末の平均粒子径が $200 \sim 600 \mu\text{m}$ の範囲であり、さらに $150 \mu\text{m}$ 以下ないし $850 \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が 15 重量%以下であり、加熱乾燥後の乾燥重合体を粉碎前または粉碎時に冷却することを特徴とする製造方法である。

【0017】先ず、以下、本発明の含水ゲル状架橋重合体の製造方法について説明する。本発明における吸水性樹脂とは、飽和膨潤時に無荷重下では自重の $3 \sim 1000$ 倍、好ましくは $5 \sim 1000$ 倍、より好ましくは $10 \sim 800$ 倍、さらに好ましくは $100 \sim 700$ 倍のイオン交換水を吸収して水不溶性の膨潤含水ゲルを形成する架橋重合体のことである。なお、本発明での水不溶性とは通常、吸水性樹脂中の水可溶成分量が 40 重量%以下、好ましくは 20 重量%以下、さらに好ましくは 15 重量%以下、特に好ましくは 10 重量%以下、最も好ましくは 5 重量%以下である。なお、これらの物性の測定法は、後述の実施例の欄で説明する。水可溶成分が多いと、諸物性 (加圧下吸収、加圧下通液量など) の低下のみならず、吸水性樹脂粉末の水性液の均一な添加が困難となるので好ましくない。

【0018】本発明にかかる吸水性樹脂粉末の製造方法において用いられる含水ゲル状架橋重合体は、架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる重合体である。上記含水ゲル状架橋重合体としては、吸水性のカチオン性、アニオン性、ノニオン性の架橋重合体の1種または混合物が挙げられるが、本発明の効果を最も発揮する点から、好ましくは、必須にアニオン性架橋重合体を主成分とし、さらには好ましくは、官能基の主成分はカルボキシル基であることが好ましい。本発明では、その効果の大きさから、アニオン性架橋重合体は酸基含有不飽和単量体 (塩) としてアクリル酸 (塩) を用いた含水ゲル状架橋重合体が好ましく、また、 $0 \sim 90$ モル%、さらには $0 \sim 80$ モル%が中和されたアクリル酸 (塩) を重合してなる含水ゲル状架橋重合体であることが更に好ましく、特に、 $0 \sim 10$ モル%が中和されたアクリル酸 (塩) を重合してなる含水ゲル状架橋重合体であることが更に好ましい。すなわち、従来、ポリアクリル酸架橋体、特に未中和ないし低中和のポリアクリル酸架橋体では乾燥工程や粉碎工程での物性低下が大きかったため、本発明の方法が好適に適用される。

【0019】また、上記単量体は、上記アクリル酸 (塩) を主成分とし、必要に応じて、上記アクリル酸 (塩) 以外のその他の単量体、つまり、上記アクリル酸 (塩) と共重合可能なその他の単量体を含んでいてもよいし、また、アクリル酸以外の単量体で吸水性樹脂を得てもよい。用いられるアクリル酸以外の単量体としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、ソルビン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、無水マレイン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル (メタ)アクリロイルホスフェート等の酸基含有不飽和単量体およびその塩; アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル (メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル (メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ)アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン等のノニオン性の親水基含有不飽和単量体等が挙げられる。これらその他の単量体は、一種類のみを用いてもよく、適宜、二種類以上を混合して用いてもよい。これらその他の不飽和単量体を用いる場合には、アクリル酸を含む単量体中のその他の不飽和単量体割合が 50 モル%以下、好ましくは 30 モル%以下となるように設定すればよい。

【0020】本発明で酸基含有単量体や塩基含有単量体を用いる場合、単量体ないし重合体の酸基官能基ないし塩基官能基は中和してもよい。本発明で用いられる中和剤としては、特に限定されるものではなく、公知の無機または有機の塩基または酸を単量体ないし重合体に対して使用することができる。例えば、本発明で酸基含有単量体を用いる場合、単量体ないし重合体の中和剤の塩基としては、具体的には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウムなどの無機塩基、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、(ポリ)リジン、(ポリ)アルギニンなどの有機塩基が挙げられる。また、本発明で塩基含有単量体を用いる場合、同様に中和剤として無機酸ないし有機酸が適宜選択される。

【0021】なお、高分子の中和剤(例えば、ポリアミン)を用いる場合は架橋体としてもよいが、これら中和剤の中でもアルカリ金属塩、特にリチウム塩ないしナトリウム塩が好ましく用いられ、吸水性樹脂の酸基の50~90モル%、さらには60~80モル%が中和される。本発明で得られる吸水性樹脂の最終的な中和率は上記範囲が好ましい。また、中和は上記塩基や酸を水溶液、分散液またはゲルとして行ってもよいし、塩基や酸を固体のまま加えるいわゆるドライブレンド(粉体混合)で行ってもよい。また、中和は単量体でもよく、乾燥前の含水ゲル状架橋重合体で行ってもよいし、乾燥後の乾燥重合体やその粉碎物や分級物に対して行ってもよいし、これら中和を併用してもよい。さらに、中和は酸基と塩基を完全に反応させてもよいし、ドライブレンドなどの方法で一部のみを反応させて、上記酸基と上記塩基との混合物である吸水性樹脂組成物を得る事で中和としてもよい。

【0022】また、本発明で中和する場合、その手法として、含水ゲル状架橋重合体またはその乾燥重合体の後中和、特に乾燥重合体の後中和は本発明の好適な手法の一つである。すなわち、本発明では、未中和ないし低中和のポリアクリル酸架橋体をその物性低下なく効率的に乾燥(粉末化)できるので、ポリアクリル酸架橋体粉末を用いた後中和が可能であり、よって、ポリアクリル酸架橋体粉末を後中和するという方法で、さらに高物性の吸水性樹脂を得る事もできて好ましい。また、上記含水ゲル状架橋重合体を得る際には、その手段は、重合体が水不溶性となればラジカル架橋や自己架橋などでもよいが、通常、内部架橋剤を用いて架橋構造を重合体の内部に導入する。上記の内部架橋剤は、重合性不飽和基および/または反応性基を一分子中に複数有する化合物であればよく、単量体と共重合および/または反応する置換基を一分子中に複数有する化合物であればよい。また、

反応する置換基を一分子中に複数有する化合物を用いる場合、重合後の水溶性ないし水不溶性の重合体ゲルに架橋剤を均一に添加してその内部を後架橋してもよい。

【0023】上記内部架橋剤としては、具体的には、例えば、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンジアミン、グリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0024】これら内部架橋剤は、一種類または二種類以上を混合ないし分割して用いてもよい。上記例示の内部架橋剤のうち、重合性不飽和基を一分子中に複数有する内部架橋剤を重合時に用いることにより、得られる吸水性樹脂の物性をより一層向上させることができるので好ましい。上記内部架橋剤の使用量は、架橋剤の種類や目的の架橋密度にもよるが、前記単量体に対して、好ましくは0.005~3モル%、より好ましくは0.01~1.5モル%、さらに好ましくは0.05~1モル%の範囲で用いられる。上記内部架橋剤の使用量が0.005モル%よりも少ない場合、並びに、3モル%よりも多い場合には、所望の物性を備えた吸水性樹脂が得られない虞れがある。

【0025】尚、上記重合に際しては、反応系に、澱粉、澱粉の誘導体、セルロース、セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、ポリアクリル酸(塩)架橋体等の親水性高分子(以上のものについての添加量は、単量体100重量部に対して0~40重量部が好ましく、0~10重量部がより好ましい)；次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤、キレート剤、炭酸塩などの発泡剤等(以上のものについての添加量は、単量体100重量部に対して0~5重量部が好ましく、0~1重量部がより好ましい)を添加してもよい。上記単量体の重合方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、水溶液重合、逆相懸濁重合、バルク重合、沈澱重合等の公知の方法を採用することができる。このうち、重合反応の制御の容易さ、および、得られる

吸水性樹脂の性能面から、本発明では、単量体成分を水溶液にして重合させる方法、即ち、水溶液重合および逆相懸濁重合が好ましい。

【0026】なお、逆相懸濁重合とは、単量体水溶液を疎水性有機溶媒に懸濁させる重合方法であり、例えば、米国特許4093776号、同4367323号、同4446261号、同4683274号、同5244735号などの米国特許に記載されている。水溶液重合は分散溶媒を用いずに単量体水溶液を重合する方法であり、例えば、米国特許4625001号、同4873299号、同4286082号、同4973632号、同4985518号、同5124416号、同5250640号、同5264495号、同5145906号、同5380808号などの米国特許や、欧州特許0811636号、同0955086号、同0922717号などの欧州特許に記載されている。本発明ではこれらを含め特に重合法に限定されないが、乾燥や粉碎が従来困難であった水溶液重合に特に好適に本発明は使用される。

【0027】上記重合方法として水溶液重合および逆相懸濁重合を採用する場合の単量体成分の濃度、即ち、水溶液中における単量体の割合は、特に限定されるものではないが、物性面から好ましくは10～70重量%、より好ましくは15～60重量%、さらに好ましくは20～50重量%、特に好ましくは30～45重量%の範囲内である。また、反応温度や反応時間等の反応条件は、用いる単量体に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではないが、通常、0℃～沸点以下、好ましくは10～110℃、より好ましくは15～100℃の範囲内（最低～最高温度、または、開始温度～ピーク温度）での重合が行われ、かかる重合は窒素などの不活性ガスの雰囲気下で行われることが好ましい。さらに、重合時の雰囲気も減圧や加圧にしてもよいが、通常は常圧で行われる。

【0028】重合開始には、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、 t -ブチルハイドロパーオキシド、過酸化水素、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のラジカル重合開始剤、或いは、紫外線重合開始剤を必要により用いての紫外線や電子線等の活性エネルギー線等を用いることができ、これらを併用してもよい。また、かかる酸化性ラジカル重合開始剤を用いる場合には、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、 L -アスコルビン酸等の還元剤を併用してレドックス重合を行ってもよい。これら重合開始剤の使用量は0.001～2モル%の範囲内が好ましく、0.01～0.5モル%の範囲内がより好ましい。尚、重合開始剤は、通常、水等の溶媒に溶解または分散させて添加すればよい。

【0029】上記重合によって得られた含水ゲル架橋重合体は必要により細分化され、次いで乾燥される。本発明で好ましくは、物性面からも乾燥は粒子状の含水

ゲル状架橋重合体（例えば、平均粒子径が2cm以下、好ましくは1cm以下、より好ましくは5mm以下）として行われる。本発明で含水ゲル状架橋重合体を粒子状とする為の細分化方法としては、ニーダーなどを用いて重合と同時に細分化を行ってもよいし、また、重合後に別途細分化してもよいし、重合時の細分化と重合後の細分化を併用してもよい。なお、含水ゲル状重合体が粒子状で乾燥されない場合、例えば、フィルム状などでは、物性や粒度が劣る場合がある。

10 【0030】乾燥に先立っての含水ゲル状架橋重合体の粒子径としては、乾燥効率や物性面からも重量平均粒径で、好ましくは45～4000 μ m、より好ましくは50～2000 μ m、より好ましくは100～1500 μ m、更に好ましくは200～1000 μ mの範囲である。この様な細分化に適した装置としては、例えば、ニーダー、カッター刃を備えた縦切り型スリッター、カッター刃を備えた横切り型スリッター、回転刃を備えたカッター型の粉碎機、所定の孔径のミートチョッパーなどが例示できる。なお、含水ゲル状架橋重合体の重量平均粒径が上記範囲を外れると、得られる吸水性樹脂粉末の吸水倍率の低下や水可溶分の増加などを引き起こす恐れがある。

【0031】こうして得られた含水ゲル状架橋重合体は必須に加熱乾燥される。なお、本発明で乾燥とは、上記含水ゲル状架橋重合体をその固形分が80重量%以上、好ましくは85重量%以上、より好ましくは90重量%以上、特に好ましくは93重量%以上の固体状態にすることを示す。また、本発明におけるかかる乾燥は、必ずしも固形分100重量%（水分ゼロ）の乾燥重合体にする必要はなく、好ましくは固形分99重量%以下、さらに好ましくは固形分98重量%以下、さらにより好ましくは97重量%以下、最も好ましくは97～93重量%の範囲にまで含水ゲル状架橋重合体が乾燥される。

【0032】すなわち、乾燥後の固形分が高いと、表面架橋による物性も向上しやすく、また、その後の製造工程での粉末の凝集が少なく粉体での扱いが容易であるが、乾燥に時間を要するのみならず、粉碎時やその後の工程や使用時の微粉の増加や長時間の乾燥で物性低下を引起こす場合がある。しかし、乾燥後に強制冷却する本発明では、製造工程の粉末の凝集防止のため、また、乾燥重合体の粉碎のため、従来のように、過度に乾燥重合体や吸水性樹脂粉末の固形分を上昇させる必要もないため、乾燥時間の短縮や物性の向上が図れるので好ましい。本発明で用いられる加熱乾燥方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、熱風乾燥、ドラムドライヤー等を用いた薄膜乾燥、減圧乾燥法、攪拌乾燥、流動床乾燥など乾燥方法の1種または2種以上を用いることができるし、乾燥の連続または回分は特に問わない。これらの中でも物性面からも乾燥効率の面からも、本発明では、熱風乾燥、特に連続の熱風乾燥が好ましく用い

られ、例えば、ベルト上で静置乾燥すればよい。

【0033】かかる熱風乾燥には、乾燥効率から、金網／ないし孔やスリットを有するパンチングメタル上に粒子状の含水ゲル状架橋重合体を積層した上、ゲルの上下方向ないし横方向、好ましくは上下方向に、積層した粒子の空隙間に熱風を通気すればよい。用いられる金網や孔径として、例えば、孔や金網の場合、0.1～5mm、さらには0.2～2mm程度の通気孔を有すればよい。また、金網ないしパンチングメタル上でのゲルの積層は、乾燥後の物性面から1～20cm、好ましくは1.5～10cm、より好ましくは2～8cmの一定厚みに粒子状の含水ゲル状架橋重合体を積層すればよい。

【0034】上記の含水ゲル状架橋重合体を乾燥させる際の乾燥温度は、物性面や生産性の面からも通常100℃以上、さらには110～230℃、好ましくは130～200℃、特に好ましくは150～190℃の程度に設定すればよい。なお、乾燥温度は材料温度または熱媒（熱風など）の温度で規定されるが、好ましくは熱媒温度で規定される。また、乾燥期間中で乾燥温度は一定であってもよく、上記温度範囲で乾燥途中で適宜変化させてもよい。さらに、熱風乾燥する際、熱風の露点は、物性やエネルギー効率から、好ましくは40～100℃、より好ましくは50～90℃、さらに好ましくは60～85℃の範囲である。

【0035】こうして得られた乾燥重合体は必須に強制冷却された後、次いで、または同時に粉碎される。本発明において強制冷却と粉碎は同時に行ってもよいが、好ましくは、強制冷却後に粉碎される。本発明でいう強制冷却とは外的且つ意図的な乾燥重合体の冷却操作ないし冷却工程であり、また、粉碎とは得られた乾燥重合体ないしその凝集物（ブロック状物）を流動性ある粉末にする機械的操作であり、さらに、解砕とは乾燥重合体の物理的破壊や粒径の減少にまでは至らず、数mm～数10程度mmにまで軽く凝集を解す機械的操作である。なお、積層されて乾燥された粒子状含水ゲル状架橋重合体は、乾燥後、粒子間の凝集で流動性を失ったブロック状乾燥物となり易いことも併記しておく。かかるブロック状物は乾燥重合体粒子の凝集体であるため、連続した空隙と、ブロック内部への通気性は有しているが、凝集の為に流動性がないため、粉碎（解砕）工程を必要とする。

【0036】本発明で強制冷却する方法としては、乾燥工程と粉碎工程の間に意図的に冷却工程を設けることで所定温度まで乾燥重合体を冷却すればよく、例えば、加熱乾燥して得られた乾燥重合体を、①冷却伝熱面を有し必要により攪拌される容器（ホッパー）や筒中に投入して強制冷却する方法、②（乾燥に用いた）連続ベルト上で十分に放冷する方法、③冷風を重合体に通気して強制冷却する方法、④冷えた空気を用いて輸送と同時に強制冷却する方法、⑤冷却伝熱面を有する低温スクリーコ

ンベアーなどが挙げられる。これら方法の中で、冷却効率や乾燥重合体の流動性から、本発明では好ましくは、③冷風を通気する方法が用いられ、その場合、乾燥重合体の表面のみを通気してもよいが、好ましくは、積層した乾燥重合体ないしそのブロック状物を上下方向ないし横方向、好ましくは上下方向に、積層した粒子の空隙間を通気する事でより効率的な強制冷却が行えるので好ましい。なお、積層する場合、その厚みは前述の範囲が好ましい。

10 【0037】本発明で強制冷却は粉碎前または粉碎時が必須であり、また、実験室での小スケールの重合・乾燥・粉碎であり／さらに各々の実験操作間が非連続で且つ間隔が数10分～数時間以上空くため、自然に放冷されやすい実験室スケールの乾燥および粉碎と違って、むしろ、生産スケールの乾燥では粉碎前又は粉碎時の強制冷却を行わない場合、本発明の目的が達成されないことが分かった。すなわち、本発明は、生産設備での大スケール（例えば、1ラインあたり、吸水性樹脂粉末が1t／日以上、好ましくは10t／日以上）の連続乾燥、連続粉碎およびその後の連続水性液添加に、より好適である。

20 【0038】本発明の特徴である加熱乾燥後の強制冷却を行わない場合、粉碎ないし分級効率が大きく低下して、粒度分布に優れた吸水性樹脂粉末を生産性よく得ることができない。さらに、金網ないしパンチングメタル上で熱風乾燥する場合、従来、乾燥重合体が金網やパンチングメタルに付着したり目詰まりを起こし通気性や乾燥効率や生産性を大きく低下させていたが、強制冷却する本発明ではかかる問題もなく、特別な付着防止装置

30 （特開平7-270070号）や／乾燥機の附着や目詰まりの定期的な除去も必要ない。しかも、粉碎前または粉碎時に、強制冷却することで、得られる吸水性樹脂粉末の粒度分布や粉碎速度も優れて、さらに、粉碎機での附着や製造工程での粉末の凝集も大きく低減される。また、その後の製造工程での粉末の凝集防止のため、過度に吸水性樹脂粉末を乾燥する必要もなく、よって、乾燥時間の短縮や物性の向上も達成される。

40 【0039】本発明で③の方法で用いられる冷風（気体）は、目的の乾燥重合体の温度によって適宜決まるが、冷却効率から60℃以下、好ましくは50～50℃、さらに好ましくは40～10℃、特に好ましくは35～5℃の気体での強制冷却がなされ、その際、気体の露点は好ましくは60℃以下、さらに好ましくは50℃以下である。また、かかる気体は窒素などの不活性ガス、不活性ガスと空気の混合気体でもよいが、好ましくは空気、特に、フィルターを通した空気が用いられる。さらに、その風速は10～0.1m／秒、さらには5～0.5m／秒程度の冷風であり、冷却時間は好ましくは60～0.1分、より好ましくは20～0.2分、さらに好ましくは10～0.5分の範囲である。

【0040】本発明における強制冷却温度としては、本発明を達成する上で乾燥重合体の温度が95℃以下、好ましくは85～35℃、より好ましくは80～40℃、さらに好ましくは70～45℃の範囲に強制冷却される。なお、強制冷却温度は、接触式温度計や非接触式温度計（赤外線温度計など）などで適宜、材料温度を測定することで求められ、また、必要により、制御される。乾燥重合体の温度が95℃を超えると、乾燥機のコメタリからの剥離性が困難で乾燥効率が低く、また、乾燥重合体の粉砕や分級の効率が大きく低下して、結果的に粒度分布の狭い優れた吸水性樹脂粉末を得る事が困難である。また、冷却温度が低く過ぎると、冷却に大きな時間や設備が必要であるのみならず、意外なことに、粉砕時や分級時に吸水性樹脂粉末の凝集物が生成するので好ましくない。さらに、過度の冷却は、後述の強制加熱や表面架橋にも、物性やエネルギー面で不利なこともある。

【0041】また、本発明を達成する上で、その強制冷却による乾燥重合体の温度低下は、加熱乾燥温度にもよるが、強制冷却前の乾燥重合体と比較して、冷却前後の重合体の温度変化が好ましくは40℃以上、より好ましくは60℃以上、さらに好ましくは80℃以上、特に好ましくは100℃以上の冷却が乾燥重合体に対してなされることで、上記目的とする乾燥重合体の温度（例えば、より好ましくは80～40℃）にまで強制冷却すればよい。なお、強制冷却によって乾燥重合体より奪われた熱は、好ましくはリサイクルされる。例えば、前述のように本発明で加熱乾燥は熱風乾燥（特に好ましくは、150～180℃）であり、また、強制冷却は風冷（特に好ましくは70～45℃の範囲に重合体を強制冷却）されるが、本発明でかかる熱風乾燥と風冷による強制冷却を行う場合、乾燥重合体の強制冷却に用いられた冷風は、その風量や通気量、重合体の温度などにより適宜制御されるが、温風ないし熱風（通常、50℃以上であり、50～200℃が好ましく、より好ましくは60～150℃、さらに好ましくは70～110℃）となるため、リサイクルされて、温風ないし熱風としてそのまま吸水性樹脂の製造工程に利用されたり、再加熱されて前述の熱風乾燥などの吸水性樹脂の製造工程に利用すればよい。

【0042】本発明で強制冷却によって得られた熱は、好ましくは再利用される。再利用される製造工程としては、保温工程などもあるが、前述の乾燥工程が最も好ましい。すなわち、本発明で強制冷却に用いられる冷風は、乾燥重合体を通気後に温風となるため、本発明では好ましくは、強制冷却後の温風（例えば、60～150℃）を配管を通じて熱風乾燥機の空気供給口に供給して、乾燥に用いる熱風の原料として、連続乾燥を行うことが可能である。このようにして、本発明の熱風乾燥では、室温の空気を用いる代わりに強制冷却で発生した温

風を用いて、熱風を製造しているため、その分、大きな省エネルギーを実現でき、かつ、温風（廃ガス）を環境に排出しない利点を有する。かかるリサイクルの観点からも、本発明の強制冷却には冷風を重合体に通気する強制冷却、また、本発明の加熱乾燥には熱風乾燥が用いられる。

【0043】すなわち、本発明は、架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉砕する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、加熱乾燥後の乾燥重合体を強制冷却して得られた熱を吸水性樹脂の製造工程における強制加熱に再利用することを特徴とする、吸水性樹脂粉末の製造方法をも提供する。ここにおいて、強制加熱に再利用するとは、強制冷却工程で得られた熱を、強制加熱工程で利用することであり、該強制冷却工程と該強制加熱工程は、同一の生産ラインの中に含まれるものでもよく、また、それぞれが別々の生産ラインに含まれる工程であってもよい。

【0044】また、本発明で熱風乾燥と風冷を行う場合、乾燥装置および冷却装置としては、流動床などを別途設置してもよいし、例えば、連続熱風乾燥を行う場合、ベルト式乾燥機を用いて乾燥機の後半の一部分を冷却工程に用いることも好ましい方法である。かかる場合、冷却装置を別途設けなくとも、熱風乾燥機のベルト後半の1/4～1/20の部分、好ましくは後半1/8～1/16の部分の部分を別途区切って冷却装置として冷風を送ることで強制冷却工程とし、さらには乾燥重合体より奪った熱をリサイクルすればよい。本発明では、乾燥重合体の強制冷却によって得られた熱が再利用されるので、エネルギー効率に優れたプロセスとすることができる。また、乾燥機の後半を強制冷却する事で、ベルトのコメタリやパンチングメタルからの乾燥重合体の剥離性が飛躍的に改善され、ベルトの目詰まりもなく通気性向上による乾燥効率も向上するので好ましい。

【0045】こうして所定温度に強制冷却された乾燥重合体は次いで粉砕ないし分級、好ましくは、必須に粉砕され更に分級される。前記乾燥と粉砕ないし分級は連続工程でなされることが好ましく、乾燥機出口から粉砕機入口までの時間は10分以内、好ましくは5分以内、さらに好ましくは2分以内でなされる。本発明ではこのような連続工程でも、乾燥工程と粉砕工程の間に強制冷却工程を入れることで、乾燥効率と粉砕効率を飛躍的に向上することが可能である。本発明で粉砕方法としては、乾燥重合体やその凝集物（ブロック状物）を流動性ある粉末、好ましくは平均粒子径2mm以下の粉末にできれば特に限定されるものではなく、例えば、ハンマー式粉砕機、ロール式粉砕機、またはジェット気流式粉砕機等を用いて粉砕する方法、従来公知の種々の粉砕ないし解砕方法の1種または2種以上を用いることができる。また、乾燥時の凝集が弱い場合、特に粉砕機を用いなくても、乾燥重合体に振動を与えて分級することで重合体の

凝集をほぐして粉碎工程としてもよい。

【0046】本発明では上記の粉碎後、さらに必要により／好ましくは分級され、粗大粒子や微粉末が除去される。こうして得られる吸水性樹脂粉末の平均粒子径は目的に応じて決定されるが、例えば、衛生材料を目的とする場合、最終的に得られる吸水性樹脂粉末は、平均粒子径 $200 \sim 600 \mu\text{m}$ 、さらには $300 \sim 600 \mu\text{m}$ 、さらには $300 \sim 550 \mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは、さらに $150 \mu\text{m}$ 以下ないし $850 \mu\text{m}$ 以上の粒子の合計が 15 重量%以下、より好ましくは 10 重量%以下、さらに好ましくは 5 重量%以下である。特に、本発明においては、粉碎後に得られて次工程に用いられる吸水性樹脂粉末の平均粒子径が上記範囲内、すなわち $200 \sim 600 \mu\text{m}$ の範囲内であり、さらに $150 \mu\text{m}$ 以下ないし $850 \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が 15 重量%以下であることが好ましい。

【0047】こうして得られた吸水性樹脂粉末の嵩比重は、モノマー組成に一義的にによって決まる真比重 (g/cm^3) によって種々変化するが、例えば、吸水性樹脂がポリアクリル酸ナトリウム、特に中和率 50～90 モル%、さらには 60～80 モル%の場合、その嵩比重が通常 $0.63 \text{ g}/\text{ml}$ 以上、特に $0.65 \text{ g}/\text{ml}$ (JIS K-3362 の装置で測定) とすることが好ましい。本発明の強制冷却する方法では、粉碎後の吸水性樹脂粉末は鱗片も少なく、より丸みを帯びて均一な形状となるので、嵩比重は高くなり易く、嵩比重は好ましくは $0.65 \sim 0.89 \text{ g}/\text{ml}$ 、より好ましくは $0.67 \sim 0.88 \text{ g}/\text{ml}$ 、さらに好ましくは $0.73 \sim 0.87 \text{ g}/\text{ml}$ 、さらに好ましくは $0.74 \sim 0.86 \text{ g}/\text{ml}$ 、さらに好ましくは $0.75 \sim 0.85 \text{ g}/\text{ml}$ に調整される。

【0048】粉碎後の嵩比重が $0.63 \text{ g}/\text{ml}$ よりも低いと、温度を制御しても、後述の水性液の混合が困難となり、物性低下 (加圧下吸収倍率、加圧下通液性) のみならず、吸水性樹脂粉末の耐衝撃性の (プロセスダメージ) 低下、単位体積あたりの重量減による輸送コストアップ、などが見られる場合もあり好ましくない。また、嵩比重が $0.89 \text{ g}/\text{ml}$ よりも高いと、加圧下通液性膨潤時にゲル間の通液空間を確保することが困難になる場合が起こりうる。上記粉碎後に粗大粒子 (例えば、 $850 \mu\text{m}$ オン品) や微粉 (例えば、 $150 \mu\text{m}$ パス品) は場合により適宜リサイクルすればよい。粗い粒子は再粉碎され、細かい粒子は除去ないし回収されることで、前記粒度分布とすればよい。しかし、本発明では粒度分布がシャープなため、かかるリサイクルの必要性が大きく低減する。なお、吸水性樹脂の微粉のリサイクル方法は、米国特許 4950692 号、同 5064582 号、同 5264495 号、同 5478879 号や、欧州特許 0812873 号、同 0885917 号、同 0844270 号などに開示されており、これらの微粉リサ

イクル方法の本発明への適用も可能である。また、微粉のリサイクル量は全体の 15 重量%以下、好ましくは 1～10 重量%、より好ましくは 2～8 重量%の範囲である。本発明では粉碎で粒度分布のシャープな吸水性樹脂粉末が高い生産性で得られるため、少量の微粉のリサイクルでさらに粒度分布のシャープな吸水性樹脂粉末が得られるので好ましい。

【0049】粉碎前に冷却を行う本発明では、従来より粒度分布がよりシャープであり、また、かかる粒度分布を得る為の粉碎時間も短くなり、且つ目的粒度以上の粗大な吸水性樹脂粉末が減少し、目的外の最大粒子や微粉末を分離する手間もなく、粗大粒子 (例えば、 $850 \mu\text{m}$ オン品) の再粉碎や微粉 (例えば、 $150 \mu\text{m}$ パス品) の再分級などのリサイクルの手間も減少するという効果も奏する。冷却後に粉碎し分級した後の吸水性樹脂粉末は、次の工程にさらに保温ないし強制加熱することが好ましい。外部からの保温温度としては $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 、さらには $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲であり、吸水性樹脂粉末をかかると保温することで、吸水性樹脂粉末の取り扱い性も向上し、製造工程での吸水性樹脂粉末の凝集や附着も防止される。本発明では、乾燥重合体を敢えて強制冷却して、粉碎ないし分級することで、乾燥効率や粉碎効率を向上させ、別途、さらに冷却後の吸水性樹脂粉末を保温ないし強制加熱 (再加熱) すればよい。

【0050】なお、本発明で水性液、特に架橋剤水溶液を添加する場合、粉碎前に強制冷却して得られた吸水性樹脂粉末に対して、粉碎後にさらに強制冷却して温度を調整することが好ましい。温度の制御ないし冷却の手段は特に問わないが、粉碎後の吸水性樹脂粉末は流動性や比表面積が増大するため、前述の冷却手段がより適用でき、例えば、①冷却伝熱面を有し必要により攪拌される容器 (ホッパー) や筒中に投入して強制冷却する方法、②連続ベルト上で十分に放冷する方法、③冷風を重合体に通気して強制冷却する方法、④冷えた空気を用いて輸送と同時に強制冷却する方法、⑤冷却伝熱面を有する低温スクリュウコンベアーなどが用いられるが、少なくとも①の方法を用いることが好ましい。

【0051】すなわち、水性液添加前の吸水性樹脂粉末の温度は、前記強制冷却および必要によりさらなる保温や冷却によって、好ましくは $80 \sim 35^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $70 \sim 35^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $60 \sim 35^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $50 \sim 35^\circ\text{C}$ の範囲に冷却 (制御) された後、水性液が添加される。水性液添加前の吸水性樹脂粉末の温度が高いと水性液の混合が不均一になり、また、 35°C 未満にまで強制冷却や放冷すると時間がかかるのみならず、冷却した粉末の凝集が見られたり、再加熱の際のエネルギーロスが大きくなり好ましくない。上記して得られた吸水性樹脂粉末は粒度分布が優れている為、表面架橋することによって、さらに物性を改善するのに好適である。表面架橋には、以下の強制加熱を別途行え

ばよい。

【0052】すなわち、粉碎後や分級後の吸水性樹脂粉末の強制加熱工程を考えると、エネルギー的にも工程的にも一見無駄に見える本発明の強制冷却工程は、意外なことに、乾燥効率や粉碎効率を比較的に増大させ、また、得られた吸水性樹脂粉末への水性液の混合性も向上させたのである。本発明で用いられる表面架橋剤としては、上記重合体が有する官能基と反応可能な化合物であれば、特に限定されるものではない。上記表面架橋剤としては、具体的には、例えば、プロピレングリコール、グリセリン、ブタンジオールなどの多価アルコール類、エチレングリコールジグリシジルエーテルなど多価エポキシ化合物（ポリ）エチレンイミン等の多価アミン化合物、アルキレンカーボネート化合物、多価オキサゾリン化合物、ハロエポキシ化合物やそのポリアミン付加物（ポリアミドーポリアミドのエピハロヒドリン付加物；商標Kymene；ハーキュレス製）、モノ、ジまたはポリオキサゾリジノン化合物、多価金属等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら表面架橋剤は、一種類のみを用いてもよく、適宜、二種類以上を混合して用いてもよい。本発明で併用する場合、表面架橋剤のなかでも、溶解度パラメータ（SP値）が互いに異なる第一表面架橋剤および第二表面架橋剤を組み合わせる表面架橋剤（米国特許第5422405号参照）を用いることが、高加圧下（例えば、4.90kPa以上）での吸収倍率に特に優れる吸水性樹脂粉末を得ることができるので好ましい。

【0053】上記表面架橋剤の使用量は、その種類や反応条件などで適宜決定されるが、通常、吸水性樹脂粉末の固形分100重量部に対して、0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部、さらに好ましくは0.5～4重量部の範囲で使用される。上記重合体と表面架橋剤とを混合する際には、混合時あるいは混合後に、必要に応じて、水、水蒸気、または水と親水性有機溶媒とからなる水性液等を添加してもよい。この場合に使用される水の量は、用いる重合体の種類や粒径等にもよるが、吸水性樹脂粉末の固形分100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは1～5重量部の範囲内である。

【0054】親水性有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*so-*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*i*so-*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。上記重合体と表面架橋剤とを混合する際には、例えば、上記の水性液中に重合体を分散させた後、表面架橋剤を混合してもよく、水や水

性液に溶解させた表面架橋剤を、重合体に直接、噴霧若しくは滴下して混合してもよい。また、水を用いて混合する場合には、水に不溶な微粒子状の粉体や、各種有機酸や無機酸、界面活性剤等を共存させてもよい。これらの混合方法の中では噴霧混合が好ましく、その際の水性液は500μm以下、さらには300μm以下の微細の液滴で添加される。

【0055】また、本発明において、水性液を添加する場合、混合機の内壁は室温を超える温度を有していることが好ましく、混合機の内壁温度が40℃以上、好ましくは45～100℃、さらに好ましくは50～95℃、より好ましくは55～90℃に保たれていること、また、内壁温度が水性液添加前の吸水性樹脂粉末より高温、好ましくは40℃以下、さらには20℃以下、特に10℃以下の高温であることが好ましい。なお、本発明で内壁とは攪拌翼を含めた混合機内面のことであり、これら温度は連続混合の場合、定常状態での温度で制御すること、特に金属部分は必須に制御することが好ましい。

【0056】混合機の内壁温度が室温以下である場合、粉末の温度を制御しても、水性液を添加した吸水性樹脂粉末が内壁に付着したり、得られた吸水性樹脂粉末の物性低下が起こる恐れがあり、また、内壁温度が高すぎる場合、水溶液中の架橋剤などが潰れたり、水性液の混合が不均一になる恐れがある。混合機の内壁温度の制御は、上記温度の制御でできれば制限はないが、例えば、①温風や熱媒などの外部加熱によって制御してもよいし、また、混合機自体に十分に保温できる構造を持たせた上で、さらに、②特定温度の粉末や水性液の混合を連続かつ多量（例えば、500kg/h以上）に混合することで混合機内壁を制御してもよいし、③水性液添加による吸水性樹脂粉末の水和熱や混合時の摩擦熱を用いて制御してもよいし、これらを併用してもよいが、好ましくは、①が用いられる。

【0057】さらに、かかる方法において、特定内壁温度を有する混合機は、攪拌翼を有する高速攪拌型混合機であることが好ましく、通常、その回転数は10rpm以上、好ましくは100～10000rpm、より好ましくは300～5000rpm、最も好ましくは500～3000rpmで攪拌混合され、その攪拌時間は通常5分以内、好ましくは3分以内、さらに好ましくは1分以内、より好ましくは0.2分以内である。また、混合機として攪拌翼を複数有する気流攪拌型混合機がより好ましい。本発明の方法において、混合性改良による物性改良が大きいことから、水性液が架橋剤水溶液であることが好ましく、特に、従来、吸水性樹脂への混合が困難であった架橋剤水溶液が必要により、多価アルコール以外の架橋剤を含む多価アルコール水溶液、特に多価アルコールのみを架橋剤とする水溶液である場合、および/または、水性液が多価アルコール以外の有機溶媒、特に

揮発性有機溶媒を含有しない場合、本発明の効果は飛躍的に発揮されるので好ましい。また、混合機の内壁温度を高める場合、本発明の水性液添加は、内壁温度でも不活性な架橋剤、例えば、再加熱に必要な反応温度 110℃以上の架橋剤、特に多価アルコールに好適に適用される。また、本発明で多価アルコールは架橋剤として用いてもよいし、反応温度以下で用いることで架橋剤の溶媒としてもよいし、それらの働きを併用させてもよい。なお、用いられる多価アルコール以外の架橋剤は、前述の架橋剤や後述の先行文献に例示される。物性面から本発明 10 の効果を最も顕著に表す多価アルコールとしては、たとえば、炭素数 3～8 の多価アルコールが挙げられ、さらにはグリセリン、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオールから選ばれる少なくとも 1 種の多価アルコール（なお、ジオールの置換位置は問わない）が好ましく用いられる。

【0058】なお、本発明でいう揮発性有機溶媒とはその沸点が後述の架橋反応の温度以下の溶媒であり、特に沸点が 100℃以下、さらには沸点 85℃以下の有機溶媒をさし、本発明では、これら有機溶媒を使用せず水性液を添加することで環境面、コスト面、安全性の面でも優れた吸水性樹脂が得られるので好ましい。本発明においては、上記重合体と表面架橋剤とを混合した後、架橋剤の種類により、必要に応じて強制加熱を行い、重合体の表面近傍を架橋させる。強制加熱の温度は、用いる表面架橋剤にもよるが、好ましくは 100℃以上、より好ましくは 110～230℃、さらに好ましくは 160～220℃であり、強制加熱の時間は適宜決定されるが、好ましくは 1～120 分、よりに好ましくは 5～60 分の範囲である。また、強制過熱に用いられる装置としては、例えば、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、ディスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機等が挙げられる。なお、これら加熱装置は前記混合装置とは別個に設け、それらが互いに連結されることが好ましい。

【0059】なお、これらの表面架橋方法は、欧州特許 0349240 号、同 0605150 号、同 0450923 号、同 0812873 号、同 0450924 号、同 0668080 号などの各種欧州特許や、日本国特開平 7-242709 号、同 7-224304 号などの各種日本特許、米国特許 5409771 号、同 5597873 号、同 5385983 号、同 5610220 号、同 5633316 号、同 5674633 号、同 5462972 号などの各種米国特許、国際公開特許 WO99/42494 号、WO99/43720 号、WO99/42496 号などの各種国際公開特許にも記載されており、これらの表面架橋方法も本発明での再加熱や水性液の添加に適用できる。

【0060】以上、本発明は、架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した

後に粉砕して得られた粉末に混合機中で水性液を添加する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、加熱乾燥温度が 110～230℃の範囲であること、水性液添加前に乾燥重合体を 80～35℃に冷却すること、および、粉砕後の乾燥重合体の嵩比重を 0.65 g/ml 以上とすることを特徴とする吸水性樹脂粉末の製造方法をも提供する。また、本発明は、架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉砕して得られた粉末に混合機中で水性液を添加する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、加熱乾燥温度が 110～230℃の範囲であること、水性液添加前に乾燥重合体を 80～35℃に冷却すること、および、混合機の内壁温度が 40℃以上の攪拌混合機であること、および、110～230℃に再加熱することを特徴とする吸水性樹脂粉末の製造方法をも提供する。

【0061】なお、これら 2 つの方法において、乾燥温度と冷却温度の差が大きいほど、本発明の効果は顕著であり、好ましい温度範囲などは前述の通りである。こうして得られた吸水性樹脂粉末の加圧下吸収倍率（1.96 kPa）や無荷重下吸水倍率（生理食塩水）は好ましくは 25 g/g 以上、より好ましくは 27 g/g 以上、さらに好ましくは 30 g/g 以上、特に好ましくは 35 g/g 以上である。また、その水可溶成分や粒子径、嵩比重、吸水倍率などは前述の範囲である。さらに、加圧下吸収倍率（4.90 kPa）は、好ましくは 23 g/g 以上、より好ましくは 25 g/g 以上、さらに好ましくは 27 g/g 以上である。本発明ではかかる高物性の吸水性樹脂粉末が容易に安定的に製造できる。

【0062】また、本発明にかかる吸水性樹脂粉末の製造方法は、架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉砕する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、加熱乾燥後の乾燥重合体を強制冷却すること、乾燥重合体を粉砕して嵩比重 0.65 g/ml 以上の吸水性樹脂粉末とすること、冷却された吸水性樹脂粉末をさらに表面架橋すること、を特徴とする。

【0063】また、本発明にかかる吸水性樹脂粉末の製造方法は、架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉砕する吸水性樹脂粉末の製造方法であって、加熱乾燥後の乾燥重合体を強制冷却すること、乾燥重合体を粉砕して嵩比重 0.65 g/ml 以上の吸水性樹脂粉末とすること、冷却された吸水性樹脂粉末にさらに水性液を添加すること、水性液が内壁が加熱された攪拌混合機で添加されること、を特徴とする。

【0064】よって、本発明は、架橋剤を含む単量体水溶液を重合してなる含水ゲル状架橋重合体を加熱乾燥した後に粉砕して得られた粉末に混合機中で揮発性有機溶媒を含有しない多価アルコール水溶液を添加して得られた、（1）嵩比重が 0.65 g/ml 以上、（2）平均

10

20

30

40

50

粒子径 200~600 μm 、(3) 150 μm 以下ないし 850 μm 以上の粒子の合計が 10 重量% 以下、

(4) 加圧下吸収倍率 (1.96 kPa) が 25 g/g 以上の吸水性樹脂粉末をも提供する。本発明は、吸水性樹脂粉末への水性液の連続混合性が改善され、従来、用いられていた揮発性有機溶媒を用いなければその混合が困難であった多価アルコール水溶液によっても、加圧下吸収倍率や嵩比重の高い吸水性樹脂粉末を提供することができる。

【0065】以上して得られた本発明の吸水性樹脂粉末に、さらに、必要に応じて、消臭剤、抗菌剤、香料、各種の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、可塑剤、粘着剤、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、キレート剤、酸化防止剤、水、水溶性高分子、バインダー、塩類等を添加して、種々の機能を付与してもよい。本発明の製造方法を含んで得られる吸水性樹脂粉末は、粒度分布および物性に優れてるため、表面架橋やその後中和などでさらに高物性を発揮する吸水性樹脂粉末とすることができる。また、本発明では、かかる吸水性樹脂粉末を生産性高く簡便に、製造工程での附着や凝集なく、低エネルギーコストで安価に得ることができる。

【0066】このため、本発明の吸水性樹脂粉末は広い用途に使用できるが、特に、紙おむつ/生理用ナプキンなどの衛生材料/吸収物品に好適であり、粉碎パルプ等の親水性繊維材料と複合化され衛生材料として好ましく使用することができる。また、本発明の吸水性樹脂粉末は高物性であるため、衛生材料中でコア濃度 (繊維および吸水性樹脂粉末の合計量に対する吸水性樹脂粉末の重量比) が高い衛生材料で好適に使用することができ、例えば、吸水性樹脂粉末が 30~100 重量%、好ましくは 40~95 重量% 以上、さらには 50~90 重量% 濃度の衛生材料で好適に使用することができる。

【0067】

【実施例】本発明を実施するための最良の形態以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、吸水性樹脂粉末の諸性能は、以下の方法により測定した。また、実施例の重合・乾燥・粉碎などは、実生産をシュミレートした一連の連続操作で行った。

(a) 無荷重での吸水倍率

吸水性樹脂粉末 0.200 g を不織布製の袋 (60 mm × 60 mm) に均一に入れヒートシールした後、大過剰 (約 200 g) の 0.9 重量% 生理食塩水に室温で浸漬した。浸漬 60 分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて 250 G で 3 分間水切りを行った後、袋の重量 W_1 (g) を測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂粉末を用いないで行い、そのときの重量 W_0 (g) を測定した。そして、これら重量 W_1 と W_0 から、次式 (a) に従って無荷重での吸水倍率 (g/g) を算出した。

【0068】無荷重での吸水倍率 (g/g) = (重量

1 (g) - 重量 W_0 (g) - 0.2) / 0.2 (g)

(b) 水可溶成分量

吸水性樹脂粉末 1.000 g を 184.3 g の生理食塩水中に膨潤分散させ、200 ml ビーカー中で 16 時間攪拌した後、濾紙で膨潤ゲルを分離して濾過した。次いで、得られた濾液を 0.1 N (0.1 mol/l) 水酸化ナトリウム水溶液および 0.1 N (0.1 mol/l) 塩酸水溶液を用いてカルボキシル基を中和滴定することで、吸水性樹脂粉末 (膨潤ゲル) 中より溶解している濾液中の水溶性ポリマー (= 水溶性ポリアクリル酸 (塩))、すなわち、吸水性樹脂粉末の水可溶成分量 (重量%) を算出した。

【0069】(c) 吸水性樹脂の固形分

乾燥重合体より得られた吸水性樹脂粉末 1.000 g をアルミカップ (内径 53 mm × 高さ 23 mm) に入れ 180℃ の無風オーブンで 3 時間再乾燥し、その乾燥減量 (g) より吸水性樹脂粉末 (ないし乾燥重合体) の固形分 (重量%) を算出した。なお、乾燥重合体については、粉碎後にその固形分を上記と同様の方法により測定することで、乾燥重合体の固形分とした。

(d) 粒度分布および平均粒子径

吸水性樹脂粉末を JIS 標準篩 (850 μm 、600 μm 、300 μm 、150 μm) で分級して、篩ごとの各粒度 (850 μm オン品 / 850~600 μm / 600~300 μm / 300~150 μm / 150 μm パス品) の重量を測定した。また、必要により JIS 標準篩を追加して、求めた各粒度の粒度分布を対数確率紙にプロットすることで、その重量平均粒子径 (D_{50}) を求めた。

【0070】(e) 加圧下吸収倍率

欧州特許 0885917 号、欧州特許 0817873 号および欧州特許 0811636 号の実施例に開示の方法にしたがって、吸水性樹脂粉末の生理食塩水に対する 50 g/cm² (約 4.90 kPa に相当) での加圧下吸収倍率を測定した。すなわち、吸水性樹脂粉末 0.90 g に対して 50 g/cm² (約 4.90 kPa) の荷重を均一に加えながら、室温で 60 分間にわたって吸水性樹脂粉末が吸収した生理食塩水の重量 W_2 (g) を、天秤を用いて測定した。そして、上記の重量 W_2 から、次式 b に従って、吸収開始から 60 分後の加圧下の吸水倍率 (g/g) を算出し、50 g/cm² (約 4.90 kPa) での加圧下吸収倍率とした。

【0071】式 b ; 加圧下吸収倍率 (g/g) = 重量 W_2 (g) / 吸水性樹脂粉末の重量 (g)

なお、同様の測定において、荷重を 20 g/cm² (約 1.96 kPa に相当) で測定する場合、加圧下吸水倍率 (1.96 kPa) と称する。

(f) 嵩比重

嵩比重測定器 (蔵持科学器機製作所社製) を用い、JIS K 3362 に準じて測定した。(なお、嵩比重の測定法として、欧州特許出願 1029886 号/特願 2

000-35941号も参照。)すなわち、温度は $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度は30~50%の部屋で、吸水性樹脂粉末120gをダンパーを開めた漏斗に入れた後、速やかにダンパーを開け、試料を受器(100ml)に落とした。受器から盛り上がった試料は、ガラス棒ですり落とした後、試料の入った受器の重さ(g)を0.1gまで正確に量り、嵩比重(g/ml)を算出した。

【0072】(g)耐衝撃性

吸水性樹脂粉末の耐衝撃性を欧州特許0817873号(米国特許6071976号)に従い、ガラス容器に入れた粉末30.0gをガラスビーズ10.0gともに30分間振動させた後、その加圧下吸収倍率の低下を評価した。

(h)含水ゲル状架橋重合体の重量平均粒子径

含水ゲル状架橋重合体(含水ゲル)がごく一部しか膨潤も収縮もしない、20重量%食塩水を用いて粒度分布を測定した。すなわち、30gの含水ゲルを20重量%食塩水1000gに分散させ、スターラーチップを用いて300rpmで2時間攪拌した。2時間後に分散液を6段重ねのJIS標準篩(目開きが $9500\mu\text{m}$ 、 $2000\mu\text{m}$ 、 $850\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $75\mu\text{m}$ /JIS・Z8801/ステンレス製篩/内径20cm)に投入し、さらに6000gの20重量%食塩水を用いて順次注ぐことで含水ゲルを分級した。次いで、篩の裏面側を紙で十分に水切りした後、含水ゲルの各粒度の重量を求め、総重量(g)と初めの重量(30g)から膨潤倍率を求め、各粒度(μm)の膨潤前の粒度(μm)に換算して対数確率紙にプロットすることで、含水ゲルの重量平均粒子径D50を求めた。

【0073】(製造例1)…未中和ポリアクリル酸架橋体の重合および乾燥

アクリル酸1066.61g、共重合性架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド9.12g、および水4280.11gからなる単量体水溶液(1)を窒素ガスで60分脱気後、開閉可能な密閉重合容器中に仕込んだ。次いで、容器上部を窒素気流下の状態とし、 23°C の液温にて、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩の10重量%水溶液を32.27g、過酸化水素の10重量%水溶液を10.66g、およびL-アスコルビン酸の1重量%水溶液を26.64g、をそれぞれ添加したところ、約5分後に重合が開始し、その後、1時間の静置重合を行った。得られた重合体を容器から取出し、孔径7.5mmのミートチョッパー(平賀製作所製)で数mmの粒子状に細分化することで、平均粒子径 $1500\mu\text{m}$ の粒子状の含水ゲル状架橋重合体(1)を得た。

【0074】次いで、粒子状の含水ゲル状架橋重合体

(1)を層厚約50mmにて目開き $300\mu\text{m}$ の金網に広げて積層し、次いで、ゲルの上下方向に 135°C (露点 65°C)の熱風を1m/秒、1時間通気させること

で、熱風乾燥を行った。こうして、固形分95重量%で粒子状の乾燥重合体(1)からなるブロック状物を得、その材料温度は約 135°C であった。

(製造例2)…部分中和ポリアクリル酸架橋体の重合および乾燥

アクリル酸673.79g、アクリル酸ナトリウムの37重量%水溶液5904.7g、内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート(平均ポリエチレングリコールユニット数8)15.87gおよび水714.2gからなる単量体水溶液(2)を窒素ガスで60分脱気後、内容量10Lでシグマ型羽根を2本有するジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けた反応器に該水溶液を供給し、 20°C の温度に保ちながら反応系の窒素置換を続けた。

【0075】次いで、羽根を回転させながら過硫酸ナトリウムの20重量%水溶液19.55gとL-アスコルビン酸の1.0重量%水溶液1.47gを添加したところ、1分後に重合が開始し、20分後に反応系はピーク温度に達した。その際生成した含水ゲル状架橋重合体は約5mmのサイズに細分化されていた。その後更に攪拌を続け、重合を開始して60分後に、平均粒子径 $1600\mu\text{m}$ の粒子状の含水ゲル状架橋重合体(2)を取り出した。次いで、粒子状の含水ゲル状架橋重合体(2)を層厚約50mmにて目開き $300\mu\text{m}$ の金網に広げて積層し、次いで、ゲルの上下方向に 170°C の熱風(露点 50°C)を1m/秒、1時間通気させることで、熱風乾燥を行った。こうして、固形分96重量%で粒子状の乾燥重合体(2)からなるブロック状物を得、その材料温度は約 170°C であった。

【0076】(製造例3)…部分中和ポリアクリル酸架橋体の重合および乾燥

製造例2において、単量体水溶液(2)に代えて、アクリル酸425.1g、アクリル酸ナトリウムの37重量%水溶液4497.2g、内部架橋剤としてトリメチロールプロパントリアクリレート1.40gおよび水577.7gからなる単量体水溶液(3)を用いる以外は、製造例2と同様にニーダー中で水溶液重合を行うことで、平均粒子径 $1700\mu\text{m}$ の粒子状の含水ゲル状架橋重合体(3)を得た。次いで、製造例2と同様に粒子状の含水ゲル状架橋重合体(3)を 170°C で1時間の熱風乾燥を行った。こうして、固形分95重量%で粒子状の乾燥重合体(3)からなるブロック状物を得、その材料温度は約 170°C であった。

【0077】(製造例4)…部分中和ポリアクリル酸架橋体の重合および乾燥

製造例2において、単量体水溶液(2)に代えて、アクリル酸369g、アクリル酸ナトリウムの37重量%水溶液3907g、内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート(平均ポリエチレングリコールユニット数 $n=8$)4.99gおよび水1216gからなる

単量体水溶液 (4) を用いる以外は、製造例 2 と同様にニーダー中で水溶液重合を行うことで、平均粒子径 $1700\mu\text{m}$ の粒子状の含水ゲル架橋重合体 (4) を得た。次いで、粒子状の含水ゲル架橋重合体 (4) を製造例 2 と同様に連続熱風乾燥を行った。こうして、固形分 95 重量% で粒子状の乾燥重合体 (4) からなるブロック状物を得、その材料温度は約 170°C であった。

【0078】 (製造例 5) …部分中和ポリアクリル酸架橋体の重合および乾燥

アクリル酸 100 部、37 重量% アクリル酸ナトリウム水溶液 65.6 部、ポリエチレングリコールジアクリレート (平均ポリエチレングリコールユニット数 $n=8$) 0.77 部、および、脱イオン水 216.7 部を十分混合し、単量体水溶液 (5) を作成した。得られた単量体水溶液 (5) を定量ポンプで 290kg/h の連続フィードを行い、配管の途中では窒素ガスを連続的に吹き込み、単量体水溶液 (5) の酸素濃度を 0.5 ppm 以下にした。単量体水溶液 (5) にさらに 2,2'-アゾビス (アミジノプロパン) 2 塩酸塩 (商品名 V-50、和光純薬工業社製)、過硫酸ナトリウム、L-アスコルビン酸、過酸化水素の開始剤水溶液を 4 種類順次ラインミキシング (開始剤固形分 (成分) で 0.08 部/0.08 部/0.008 部/0.006 部) して、 12cm/分 で移動するスチール製のエンドレスベルト重合機 (両サイドに 50mm の堰を有する平面ベルトを有する) に厚み 25mm となるように連続供給した。即座に重合が開始し、こうして得られた重合体をベルト重合機の末端から排出して、さらに連続裁断機で約 $5\sim10\text{cm}$ 片に裁断した後、ミートチョッパー (孔径 9mm) で粉砕することにより、平均粒子径 $1600\mu\text{m}$ の粒子状含水ゲル状架橋重合体 (5) を得た。

【0079】次いで、粒子状含水ゲル状架橋重合体 (5) をパンチングメタル上に厚み 50mm に積載し、ベルト式乾燥機で連続式熱風乾燥 (180°C の熱風 (露点 60°C) を上下方向に 20 分間) を行った。こうして、固形分 94 重量% で粒子状の乾燥重合体 (5) からなるブロック状物が得られ、その材料温度は約 180°C であった。

(実施例 1) …乾燥重合体 (1) の 60°C への強制冷却
製造例 1 で得られた、粒子状の乾燥重合体 (1) のブロック状物 (材料温度約 135°C) に対して、熱風に代えて、上下方向に室温の冷風 (1m/秒) を通気する事で粒子状の乾燥重合体 (1) のブロック状物を 60°C に強制冷却した後、風冷式冷却装置から取り出した。取り出したと同時に金網上のブロック状凝集物を解砕し、30 秒以内に、得られた粒子状乾燥物 (1) を 3 段ロールグラニュレーター (ロールギャップが上から $1.0\text{mm}/0.45\text{mm}/0.25\text{mm}$) で連続的に粉砕した。乾燥の際、乾燥重合体 (1) のブロック状物の目開き $300\mu\text{m}$ 金網からの剥離性は非常に良好であり、粉砕によ

って得られた吸水性樹脂粉末 (1) の粒度分布を表 1 に示す。

【0080】 (実施例 2) …同 45°C への強制冷却
実施例 1 において、冷風の通気する時間を調整することで、ブロック状物を 45°C に強制冷却した後、実施例 1 と同様に解砕し、得られた粒子状乾燥物 (2) を同様に粉砕した。乾燥の際、乾燥重合体 (1) のブロック状物の目開き $300\mu\text{m}$ 金網からの剥離性は非常に良好であり、粉砕によって得られた吸水性樹脂粉末 (2) の粒度分布を表 1 に示す。

(実施例 3) …同 95°C への強制冷却
実施例 1 において、冷風の通気する時間を調整することで、ブロック状物を 95°C に強制冷却した後、実施例 1 と同様に解砕し、得られた粒子状乾燥物 (3) を同様に粉砕した。乾燥の際、乾燥重合体 (1) のブロック状物の目開き $300\mu\text{m}$ 金網からの剥離性は実施例 1, 2 より若干悪いが良好であり、粉砕によって得られた吸水性樹脂粉末 (3) の粒度分布を表 1 に示す。

【0081】 (実施例 4) …同 80°C への強制冷却
実施例 1 において、冷風の通気する時間を調整することで、ブロック状物を 80°C に強制冷却した後、実施例 1 と同様に解砕し、得られた粒子状乾燥物 (4) を同様に粉砕した。乾燥の際、乾燥重合体 (1) のブロック状物の目開き $300\mu\text{m}$ 金網からの剥離性は実施例 1, 2 より若干悪いが良好であり、粉砕によって得られた吸水性樹脂粉末 (4) の粒度分布を表 1 に示す。

(実施例 5) …乾燥重合体 (2) の 40°C への強制冷却
製造例 2 で得られた、粒子状の乾燥重合体 (2) のブロック状物 (材料温度約 170°C) に対して、熱風に代えて、上下方向に室温の冷風 (1m/秒) を通気する事で粒子状の乾燥重合体 (2) のブロック状物を 40°C に強制冷却した後、風冷式冷却装置から取り出した。取り出したと同時に金網上のブロック状凝集物を解砕し、30 秒以内に、得られた粒子状乾燥物 (5) を 3 段ロールグラニュレーター (ロールギャップが上から $1.0\text{mm}/0.45\text{mm}/0.25\text{mm}$) で連続的に粉砕した。乾燥の際、乾燥重合体 (2) のブロック状物の目開き $300\mu\text{m}$ 金網からの剥離性は非常に良好であり、また、粉砕によって得られた吸水性樹脂粉末 (5) の粒度分布を表 1 に示す。

【0082】 (実施例 6) …水性液添加と再加熱
強制冷却工程を含んで得られた吸水性樹脂粉末 (5) 100 重量部に、粉温 35°C にて、1,4-ブタンジオール/プロピレングリコール/水/イソプロパノール = $0.32/0.50/2.73/0.45$ (重量部) からなる表面架橋剤の溶液を混合し、さらに、 210°C で 30 分間の再加熱することで、表面架橋された吸水性樹脂粉末 (6) を得た。吸水性樹脂粉末 (6) の無荷重での吸水倍率は 28g/g であり、加圧下吸水倍率 (4.90kPa) は 25g/g であった。

【0083】なお、実施例5で得られた吸水性樹脂粉末(5)について、その無荷重での吸水倍率と水可溶成分量を測定したところ、それぞれ31g/g、5重量%であった。また、水性液添加前の吸水性樹脂粉末(5)の嵩比重は0.67g/mlで、温度は35℃であった。

(実施例7) …後中和

実施例1で得られた吸水性樹脂粉末(1)と所定量の炭酸ソーダ粉末とをドライブレンド(粉体混合)することによりカルボキシル基を後中和することで、75モル%中和の吸水性樹脂粉末(7)を得た。吸水性樹脂粉末

(7)の無荷重での吸水倍率は42g/gであり、水可溶成分量は3重量%であった。

【0084】さらに実施例2~4で得られた吸水性樹脂粉末(2)~(4)も同様に後中和したところ、無荷重での吸水倍率は42g/gで、水可溶成分量は3重量%であった。

(比較例1) …強制冷却なし

実施例1において、製造例1で得られた乾燥重合体

(1)に冷風の通気を用いることなく、乾燥機から取り出したと同時に、ブロック状物を実施例1と同様に解砕し、得られた比較粒子状乾燥物(1)(粉碎時は温度120℃)を同様に粉碎した。乾燥の際、乾燥重合体

(1)のブロック状物の目開き300μm金網からの剥離性は悪く、乾燥重合体(1)粒子の金網への目詰まりが見られ、連続乾燥する際の乾燥効率(均一性や乾燥速度)が低下していった。粉碎によって得られた比較吸水性樹脂粉末(1)の粒度分布を表1に示す。

【0085】(比較例2) …強制冷却なし

実施例5において、製造例2で得られた乾燥重合体

(2)に冷風の通気を用いることなく、乾燥機から取り出したと同時に、ブロック状物を実施例1と同様に解砕し、得られた比較粒子状乾燥物(2)(粉碎時は温度120℃)を同様に粉碎した。乾燥の際、乾燥重合体

(2)のブロック状物の目開き300μm金網からの剥離性は悪く、乾燥重合体(2)粒子の金網への目詰まりが見られ、連続乾燥する際の乾燥効率(均一性や乾燥速度)が低下していた。また、粉碎によって得られた比較吸水性樹脂粉末(2)の粒度分布を表1に示す。

【0086】(比較例3) …水性液添加と後加熱/ただし強制冷却なし

比較例2(乾燥重合体(2)の強制冷却なし)で得られた比較吸水性樹脂粉末(2)に対して、実施例6(同重合体の強制冷却あり)と同様に水性液を添加した。35~80℃に冷却しない比較吸水性樹脂粉末(2)では、吸水性樹脂粉末(5)と同じ粒度に調整しても、粉温が高いため、混合機中での凝集や付着が徐々に見られ、連続混合が困難であった。

(実施例8) …乾燥重合体(3)の強制冷却

製造例3で得られた、粒子状の乾燥重合体(3)のブロック状物(材料温度約170℃)に対して、熱風に代え

て、上下方向に室温の冷風(1m/秒)を通気する事で粒子状の乾燥重合体(3)のブロック状物を50℃に強制冷却した後、風冷式冷却装置から取り出した。取り出したと同時に金網上のブロック状の凝集物を解砕し、30秒以内に、得られた粒子状乾燥物(6)を3段ロールグラニューレーター(ロールギャップが上から1.0mm/0.45mm/0.10mm)で連続的に粉碎した。乾燥の際、乾燥重合体(3)のブロック状物の目開き300μm金網からの剥離性は非常に良好であり、また、粉碎によって得られた吸水性樹脂粉末(8)の粒度分布を表1に示す。なお、吸水性樹脂粉末(8)の無荷重での吸水倍率は44g/gであり、水可溶成分量は17重量%であった。

【0087】(実施例9) …同・粉碎条件の変更

実施例8において、乾燥重合体(6)の粉碎条件を変更した。すなわち、粒子状乾燥物(6)の粉碎をピンミル(不二パウダル工業製サンプルミルKII-1)で粉碎(850~150μmが85重量%)し、さらにモホジナイザー(日本精機社製、高速ホモジナイザー;MX-7)で表面を研磨することで吸水性樹脂粉末(9)を得た。粒度分布を表1に示す。

(実施例10) …嵩比重0.74g/mlへの水性液添加

実施例9で得られた吸水性樹脂粉末(9)を300~150μmに分級した温度40℃の吸水性樹脂粉末(9A)(嵩比重0.74g/ml)100重量部に対して、プロピレングリコール/水/エタノール=0.3/2.5/1(重量部)からなる水性液を高速混合機中で噴霧添加して、さらに210℃のオイルバス中で攪拌し30分間加熱処理することで、表面架橋された吸水性樹脂粉末(10)を得た。その無荷重下での吸水倍率、加圧下吸収倍率(1.96kPa)、同(4.90kPa)を表2に示す。さらに、耐衝撃性試験後の加圧下吸収倍率の値を()で示す。

【0088】(実施例11) …嵩比重0.63g/mlへの水性液添加

実施例8で得られた吸水性樹脂粉末(8)を300~150μmに分級した温度40℃の吸水性樹脂粉末(8A)(嵩比重0.63g/ml)に対して、実施例10と同様に水性液を添加し、さらに30分間加熱処理した。得られた吸水性樹脂粉末(11)の分析結果を表2に示す。

(実施例12) …嵩比重0.73g/mlへの水性液添加

実施例9で得られた吸水性樹脂粉末(9)を500~150μmに分級した温度40℃の吸水性樹脂粉末(9B)(嵩比重0.73g/ml)100重量部に対して、実施例10、11と同様に水性液を添加して、さらに25分間加熱処理した。得られた吸水性樹脂粉末(12)の分析結果を表2に示す。

【0089】(実施例13) …嵩比重0.63 g/ml への水性液添加

実施例8で得られた吸水性樹脂粉末(8)を500~1500 μmに分級した温度40℃の吸水性樹脂粉末(8B)(嵩比重0.63 g/ml)に対して、実施例10~12と同様に水性液を添加し、さらに25分間加熱処理した。得られた吸水性樹脂粉末(13)の分析結果を表2に示す。

(実施例14) …乾燥重合体(4)の強制冷却

製造例4で得られた、粒子状の乾燥重合体(4)のブロック状物(材料温度約170℃)に対して、熱風に代えて、上下方向に室温の冷風(1 m/秒)を通気する事で粒子状の乾燥重合体(4)のブロック状物を65℃に強制冷却した後、風冷式冷却装置から取り出した。取り出したと同時に金網上のブロック状の凝集物を解砕し、30秒以内に、得られた粒子状乾燥物(8)を3段ロールグラニュレーター(ロールギャップが上から1.0 mm/0.45 mm/0.09 mm)で連続的に粉砕した。なお、乾燥の際、乾燥重合体(4)のブロック状物の目開き300 μm金網からの剥離性は非常に良好であった。得られた吸水性樹脂粉末(14)の無荷重での吸水倍率は43 g/gであり、水可溶成分量は10重量%であり、その粒度分布を表1に示す。

【0090】(実施例15) …水性液添加と後加熱/粉温60℃

実施例14で得られた温度60℃の吸水性樹脂粉末(14)500 gに、エチレングリコールジグリシジルエーテル/プロピレングリコール/水=0.1/3/1(重量%)からなる水溶液を、外部加熱により内壁温度を60℃に制御したレディゲ混合機(M5R; Lodige社製)中で高速混合(回転数320 rpm)したところ、有機溶媒を使用せずとも、吸水樹脂粉末の付着は殆どなく連続混合できた。さらに混合物を205℃のオイルバス中で、5 Lモルタルミキサー(西日本製作所製)で50分攪拌加熱することで、表面架橋された吸水性樹脂粉末(15)を得た。結果を表2に示す。

【0091】(実施例16) …水性液添加と後加熱/粉温40℃

実施例14で得られた温度60℃の吸水性樹脂粉末(14)に対して、連続的に風冷して温度を40℃にまで冷却した。以下、温度40℃の吸水性樹脂粉末(14)を用いて、以下、実施例15と同様に同様に水性液を添加したところ、混合機への付着はさらに低減した。得られた混合物を実施例12と同様に加熱処理することで吸水性樹脂粉末(16)を得た。その分析結果を表2に示す。

(実施例17) …水性液添加と後加熱/混合機内壁が室温

実施例14において、混合機の外部加熱を中止して室温の混合機で水性液を添加した、内壁への付着が大幅に増

加し連続操作性が低下した。

【0092】(実施例18) …乾燥重合体(5)の強制冷却

製造例5で得られた、粒子状の乾燥重合体(5)からなるブロック状物(材料温度約180℃)に対して、熱風に代えて、室温の冷風(1 m/s)を上下方向に連続供給することで、粒子状の乾燥重合体(5)のブロック状物を60℃に強制冷却した後、連続ベルト風冷式冷却装置から取り出し、さらに、乾燥重合体(5)を100 kg/hでロール粉砕機に連続供給することで、連続重合・連続乾燥・連続粉砕を行った。乾燥の際、乾燥重合体(5)のパンチングメタルからの剥離性は非常に良好であり、粉砕によって得られた吸水性樹脂粉末(18)の粒度分布を表1に示す。吸水性樹脂粉末(18)の無荷重での吸水倍率は55 g/gで、水可溶分は6重量%であった。

【0093】また、粒子状の乾燥重合体(5)のブロック状物の強制冷却に用いられた冷風は、この強制冷却への使用により、約90℃に加熱されていたので、その温風を配管を通じて製造例5のベルト熱風乾燥機の空気供給口に供給して、乾燥に用いる熱風(180℃)の原料として、製造例5の連続乾燥を行った。こうして、製造例5の熱風乾燥では室温の空気を用いるに代わり、約90℃の温風を用いて180℃の熱風を製造しているため、その分、大きな省エネルギーとなり、かつ、温風(排ガス)を環境中に排出しないという利点を有する。

(実施例19) …水性液添加と後加熱/粉温50℃

実施例18で強制冷却工程を経て得られた吸水性樹脂粉末(18)を粉温50℃で高速連続混合機(タービュライザー/1000 rpm)に100 kg/hで供給して、さらに、吸水性樹脂粉末(18)に1,4-ブタンジオール/プロピレングリコール/水/イソプロパノール=0.32/0.50/2.73/0.51(重量%/対粉末)からなる表面架橋剤水溶液をスプレー径約250 μmで噴霧した。次いで、得られた混合物を195℃で40分の連続再加熱処理を行うことで、表面架橋された吸水性樹脂粉末(19)を得た。結果を表2に示す。なお、連続混合時の高速連続混合機(タービュライザー)の内壁温度は、粉温と摩擦熱で約70~80℃であり、加熱されているため付着はほとんどなかった。

【0094】(実施例20) …水性液添加と後加熱/粉温50℃

実施例19において、表面架橋剤水溶液を、エチレングリコールジグリシジルエーテル/プロピレングリコール/水/イソプロパノール=0.03/1/3/0.9

(重量%/対粉末)からなる表面架橋剤水溶液に変更して、吸水性樹脂粉末(18)に噴霧し、さらに、190℃で35分の連続再加熱処理を行うことで、表面架橋された吸水性樹脂粉末(20)を得た。結果を表2に示す。

(実施例 21) …水性液添加と後加熱／粉温 30℃
 実施例 18 で得られた吸水性樹脂粉末 (18) を粉温 30℃までさらに冷却した以外は、実施例 19 と同様に表面架橋剤水溶液を混合し、さらに、195℃で 40 分の連続再加熱処理を行った。粉温 30℃まで冷却することで、長時間運転すると連続混合・輸送時に若干の凝集が見られ、また、反応時間が若干延びた。結果を表 2 に示す。

【0095】(比較例 4) …水性液添加と後加熱／ただし強制冷却なし

実施例 14 において、強制冷却することなく、乾燥重合体 (4) を乾燥機から取り出して即座に粉碎することで比較吸水性樹脂粉末 (3) を得た。次いで、実施例 15 において、吸水性樹脂粉末 (14) に代えて、850μm 以下に粒度を調整した比較吸水性樹脂粉末 (3) に対して同様に水性液を添加した。40～80℃に強制冷却しない比較吸水性樹脂粉末 (3) では、実施例 15 と同じ粒度に調整しても、混合機中での凝集や付着が徐々に見られ、連続操業が困難であった。結果を表 2 に示す。

【0096】(比較例 5) …乾燥重合体 (5) の粉碎／ただし強制冷却なし

実施例 18 において、乾燥重合体 (5) を強制冷却することなく、そのまま実施例 18 と同じロール粉碎機に供給した。連続粉碎をはじめて 2 時間後、凝集物由来の粉碎機の異常音や凝集物の付着が生じはじめた。粉碎によって得られた比較吸水性樹脂粉末 (5) の粒度分布を表 1 に示す。

(比較例 6) …水性液添加と後加熱／ただし強制冷却なし

実施例 19 において、吸水性樹脂粉末 (19) に代えて、比較例 5 で得られた比較吸水性樹脂粉末 (5) を用いる以外は、実施例 19 と同様に行うことで、表面架橋された比較吸水性樹脂粉末 (6) を得た。結果を表 2 に

示す。

【0097】(実施例 22) …衛生材料の作成

実施例 19 で得られた、表面架橋された吸水性樹脂粉末 (19) 50 重量部と、粉碎木材パルプ 50 重量部とを、ミキサーを用いて乾式混合した。次いで、得られた混合物を空気しょう造することにより、12cm×38cm のウェブに成形した。圧力 2kg/cm² (約 193kPa) でプレスすることで、坪量約 526g/m² の吸収体 (1) を得た。次いで、レッグギャザーを有するバッグシート (液不透過性シート)、液透過性トップシートの上に吸収体 (1) を組み込むことで、重量 47g でコア濃度 50 重量%の紙おむつ (1) を作成した。

【0098】紙おむつ (1) に対して、20g/cm² (約 1.93kPa) の荷重を平面板状おもりで与え、板の中心の穴より加圧下で生理食塩水を注入したところ、冷却工程を経て得られた吸水性樹脂粉末 (19) より得られた紙おむつ (1) は、約 470g の飽和吸収能を示した。

(比較例 7) …衛生材料の作成

実施例 22 において、吸水性樹脂粉末 (19) に代えて比較例 6 で得られた比較吸水性樹脂粉末 (6) を用いる以外は、実施例 22 と同様に行うことにより、比較紙おむつ (1) を得た。比較紙おむつ (1) は実施例 22 と同様に、20g/cm² (約 1.93kPa) の荷重を平面板状おもりで与え、板の中心の穴より加圧下で生理食塩水を注入したところ、約 410g の飽和吸収能を示し、比較紙おむつ (1) は、冷却工程を経た吸水性樹脂粉末 (19) より得られた紙オムツ (1) よりも劣っていた。

【0099】

【表 1】

10

20

30

吸水性樹脂粉末の粒度および乾燥効率

実施例 又は 比較例	乾燥 重合体	温度 (°C)	剥離性 (◎~×)	各粒度 (μm) の重量%					平均粒径 (μm)
				850on	850	600	300	150pass	
				-600	-300	-150			
実施例1	(1)	60	◎	0	17	66	15	2	420
実施例2	(1)	45	◎	3	16	72	8	1	460
実施例3	(1)	95	○	14	26	56	4	0	540
実施例4	(1)	85	○	10	24	61	5	0	520
実施例5	(2)	40	◎	0	13	74	11	1	420
実施例8	(3)	40	◎	0	14	62	18	6	390
実施例9	(3)	40	◎	0	9	37	32	22	270
実施例14	(4)	50	◎	0	3	47	43	7	300
実施例18	(5)	50	◎	0	14	62	19	5	390
以上、実施例1-5、8、9、14、18は粉碎前の強制冷却あり。									
比較例1	(1)	120	×	75	20	5	0	0	1100
比較例2	(2)	120	×	24	31	30	11	4	640
比較例5	(5)	140	×	7	31	40	18	4	490

以上、比較例1、2、5は粉碎前に強制冷却なし。

(注記) 表1：剥離性…乾燥重合体の金網からの剥離性（乾燥効率）

◎（剥離性非常に良好／金網の目詰まり附着なし）

○（剥離性良好／金網の若干の目詰まり附着）

△（剥離性やや悪い／金網の目詰まり附着あり）

×（剥離性悪い／金網の目詰まり附着多量）

【0100】

【表2】

乾燥重合体 (2) - (5) の粉碎および水性液添加

実施例 又は 比較例	粉末 温度	粒度 (μm)	嵩比重 (g/ml)	無荷重 吸水倍率 (g/g)	加圧下吸収倍率	
	($^{\circ}\text{C}$)				4.90kPa (g/g)	1.96kPa (g/g)
実施例10	40	300-150	0.74	3.5	2.4 (23)	3.5 (34)
実施例11	40	300-150	0.63	3.6	1.8 (16)	3.4 (31)
実施例12	40	500-150	0.76	3.7	2.5 (23)	3.5 (34)
実施例13	40	500-150	0.63	3.9	2.0 (17)	3.5 (31)
以上、乾燥重合体 (3) の比較						
実施例6	35	850-	0.67	2.8	2.5	2.8
比較例3	冷却なし	850-	0.67	2.9	1.9	2.6
以上、乾燥重合体 (2) の比較 (比較例3: 凝集付着多し/連続混合困難)						
実施例15	60	850-	0.68	3.2	2.5	3.0
実施例16	40	850-	0.68	3.1	2.7	3.2
比較例4	冷却なし	850-	0.68	3.3	1.9	2.7
以上、乾燥重合体 (4) の比較 (比較例4: 凝集付着多し/連続混合困難)						
実施例19	50	850-	0.67	3.5	2.7	3.5
実施例20	50	850-	0.67	3.4	2.8	3.4
実施例21	30	850-	0.67	3.4	2.8	3.5
比較例6	冷却なし	850-	0.67	3.7	2.1	2.6
以上、乾燥重合体 (5) の比較 (比較例6: 凝集付着多し/連続混合困難)						

注) 実施例10-13の加圧下吸収倍率の () の値は、耐衝撃性試験後の値。

【0101】表1に示した実施例1~7および実施例14は、粉碎後の吸水性樹脂粉末の平均粒子径が $200\mu\text{m}$ ~ $600\mu\text{m}$ の範囲であり、さらに $150\mu\text{m}$ 以下ないし $850\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が15重量%以下という、本発明において好ましい範囲となっていることが分かる。一方、比較例1~2では、粉碎後の吸水性樹脂粉末の平均粒子径が $200\mu\text{m}$ ~ $600\mu\text{m}$ の範囲から外れており、さらに $150\mu\text{m}$ 以下ないし $850\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が15重量%を超えていることが分かる。また、表1に記載の結果から、加熱乾燥後に乾燥重合体を強制冷却、好ましくは 85°C ~ 35°C 、より好ましくは 80 ~ 40°C 、さらに好ましくは 70 ~ 45°C の範囲に強制冷却する本願実施例1~5では、強制冷却しない本願比較例1, 2に比べて、所定粒度から外れたオン品 ($850\mu\text{m}$ 以上) が非常に減少しており、本発明では平均粒径や粒度分布に優れていることが分かる。

【0102】また、表1に記載の結果より、本発明では、乾燥重合体の金網への附着や目詰まりも減少して、乾燥効率 (乾燥速度、均一性) が上昇する事が分かる。また、 40°C と 60°C とでは大きな効果の差もなく、冷却設備の大きさを考えると 60°C までで十分であることも分かる。さらに、表には記載しないが、本発明の吸水性樹脂粉末は、粉碎後の凝集も少ないという利点も示す。表2に記載の結果より、本発明では水性液の添加も

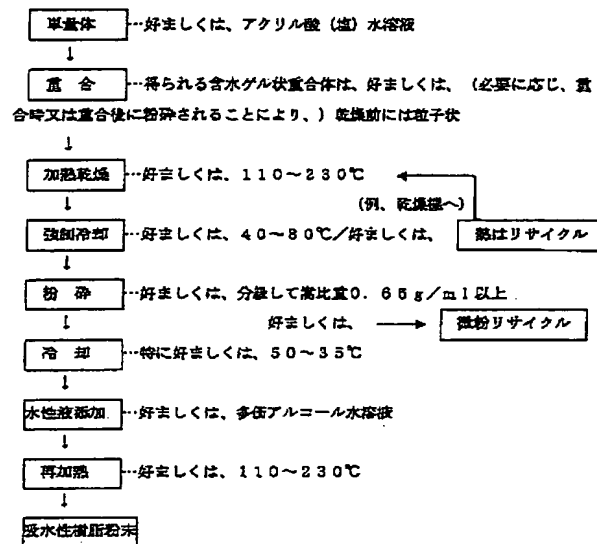
均一で、物性に優れていることが判る。また、実施例10~13の比較で粉碎後の嵩比重は $0.65\text{g}/\text{ml}$ 以上の場合、より加圧下吸水倍率 (特に 4.90kPa) も向上することがわかる。なお、表の () に示すように、衝撃後にも加圧下吸収倍率 (1.93kPa および 4.90kPa) はほとんど低下せず、耐衝撃性や通液性も優れている。実施例15~17の比較で、粉体の温度や混合機内壁の温度が水性液の添加に重要であることが判る。

【0103】さらに上記実施例は一連の連続操作で比較したものであるが、本発明の効果は連続的に生産する場合、特に1ラインあたり吸水性樹脂粉末で $1\text{t}/\text{日}$ 以上、好ましくは $10\text{t}/\text{日}$ 以上の連続乾燥、連続粉碎およびその後の水性液添加する場合、より顕著に現れる。なお、発明の詳細な説明の項においてなした具体的な実施態様、または実施例は、あくまでも本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求事項の範囲内で、いろいろと変更して実施することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の吸水性樹脂粉末の製造工程の代表例を表す工程図。本発明は、重合、乾燥、粉碎を含む連続プロセスに適しており、その一例を示す。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 原田 信幸
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 初田 卓己
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 藤野 眞一
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

Fターム(参考) 4F070 AA29 AB01 AB13 DA46 DA48
DB01 DB06 DC07
4G066 AC17B DA13 EA05 FA07
FA21 FA34 FA37
4J100 AJ02P AJ09Q AK01P CA01
CA04 CA05 CA23 CA31 GC26
GC32 HA53 JA60